

1

⑤電子写真用液体现像剤

- ①特 願 昭42-44062
②出 願 昭42(1967)7月10日
⑦発 明 者 町田元
東京都世田ヶ谷区若林2の7
同 奥野善次郎
東京都杉並区大宮前6の377
⑦出 願 人 株式会社リコー
東京都大田区中馬込1の3の6
代 理 人 弁理士 月村茂

発明の詳細な説明

本発明は特定された官能基の結合したビニル共重合体を顔料粒子にグラフト共重合した現像剤粒子もしくは前記ビニル共重合体と顔料粒子を混練して得られる現像剤粒子を、少量の界面活性剤の溶解された比較的高抵抗且つ低誘電率の石油系炭化水素分散媒に分散した、特に現像性能の著しく向上された電子写真用液体现像剤に関するものである。

一般に電子写真用液体现像剤は、顔料粒子に分散剤、極性制御剤、定着剤、乾燥剤、安定剤などの添加剤を混練して得られる現像剤粒子をパラフィン系あるいはイソパラフィン系の炭化水素溶媒に分散したものである。そしてこの現像剤中の現像剤粒子は、顔料粒子の表面に前述のさまざまな添加剤の複合されたものでおわれていて、その構造は極めて複雑であり、現像剤を長期間保存した場合や反復使用した場合は現像剤粒子の極性が不明瞭になったりあるいは現像剤粒子が凝集、沈降したりして現像性能の著しく劣化する欠陥があった。この現像性能劣化は、添加剤同志の化学的、物理的相互作用および添加剤自体の変質、ひいては現像剤の組成が極めて複雑なために、保存雰囲気の変化や現像時の複写紙の浸漬あるいは顔料粒子から添加剤が徐々に脱離することなどにより、現像剤製造初期に保持されていたような分散質と

2

分散媒の平衡のくずれてしまうことに基因するものと考えられている。また前述の添加剤にはロジン、アスファルト、大豆油、アマニ油などの天然品が多く用いられている関係上、性状および組成の一定したものが入手しがたいことから、一定の現像性能および品質を有する液体现像剤の製造が困難であつた。

本発明は、前述の如き従来の液体现像剤の欠陥や定品質、定性能の現像剤の製造の困難性を改めた、特に保存性および反復使用における安定性などの現像性能の著しく向上された電子写真用の液体现像剤を提供するにある。

本発明はつぎの単量体群ーイ)から選ばれた少くとも一種と、単量体群ーロ)から選ばれた少くとも一種および単量体群ーハ)から選ばれた少くとも一種よりなるビニル共重合体を例えばカーボンブラック、アニリンブラック、スピリットブラック、アルカリブルー、フタロシアニンブルー、クリスタルバイオレット、コンゴーレッドなどにグラフト共重合させた現像剤粒子もしくは前記ビニル共重合体と顔料粒子を混練して得られる現像剤粒子を、前述の如き石油系炭化水素分散媒に分散させた電子写真用液体现像剤である。

単量体群ーイ)

アクリル酸アルキルエステル(但し、前記アルキル基の炭素数は8~19個である。)およびメタクリル酸アルキルエステル(但し、前記アルキル基の炭素数は8~19個である。) ;

単量体群ーロ)

N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、アクリルニトリル、 α -アミノエチルアクリル酸、 α -シアノメチルアクリル酸、N, N-ジフェニルメタクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレート、メタクリルニトリルおよびN, N-ジエチルアミノエチルアクリレート ;

単量体群ーハ)

グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-フ

エノキシエチルアクリレート、クロトニルアクリレート、2-シグロヘキシルフェニルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートおよび2-フェニルエチルアクリレート。

前述の各単量体群において、単量体群-イ)に結合されている官能基は分散媒の石油系炭化水素に対して特に化学的親和力の大きいものが選ばれており、これによつて現像剤粒子の分散性を向上し前記粒子の凝集、沈降が著しく抑制されるのである。また単量体群-ロ)に結合されている官能基は、石油系炭化水素分散媒に含まれた界面活性剤の一方の官能基と化学的親和力があり界面活性剤を吸着し単量体の官能基に吸着しない界面活性剤のもう一方の官能基が石油系溶剤側に配列しこれが現像剤粒子の界面電位を決定するものでありこれによつて現像剤粒子の極性が正もしくは負に制御されると共に十分な界面電位が付与される。すなわち現像剤粒子は現像剤中において、界面活性剤の分子を引きつけた会合体いわゆるミセルを形成し、現像剤粒子の分散性を向上する上に電気泳動を速やかに起すに十分な電位を保持して現像時の複写紙上への鮮明な画像形成に役立つのである。そして単量体群-ハ)に結合されている官能基は、複写紙の感光層に画像が形成された際の現像剤粒子を感光層へ密着させるのに有効な作用を有するものが選ばれており、画像の定着性に役立つのである。

本発明において、分散媒中に溶解される界面活性剤としては例えばナフテン酸のマンガン、コバルト、ニッケル、亜鉛、クロム、マグネシウム、鉛、鉄、ジルコニウム、カルシウム、アルミニウムなどの金属塩あるいはステアリン酸、ドデシル酸、パルミチン酸などの前記金属塩やラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルベタイン、ポリオキシエチレンステアリルアミンなどのカチオン界面活性剤あるいは市販品〔ファーマン(花王石鹼社製)、ニカコール(ガス化学社製)、サントループ875もしくは393(三菱モンサント社製)]の界面活性剤など広範なカチオンもしくはアニオン界面活性物質が使用しうる。またこのような界面活性剤の溶解されている分散媒へ現像剤粒子を分散させる場合は3~5倍量の石油系炭化水素にまず混練またはグラフト共重合した現像剤粒子を溶解分散し、この濃厚現像剤粒子液(コンクトナー)を分散媒中に添加して分散

するのが望ましい。そして炭化水素分散媒への界面活性剤の溶解量は、分散媒1000gに対し界面活性剤 10^{-3} g~10gとするのが好適である。以下に実施例を示す。

5 実施例

9種類の本発明電子写真用液体現像剤の製造例を取りまとめて第1表に示した。

第1表に示した組成の共重合体は、トルエンもしくはベンゼン中に各モノマーを添加し、反応開始剤のアソビスイソブチロニトリルまたは過酸化ベンゾイルを溶媒全量の0.7~1%添加し窒素雰囲気中で5~10時間、80℃~110℃に加熱して重合した。第1表のグラフト重合、混練別の欄で示した混練の方は、前述のようにして得られた共重合体を顔料粒子と共にボールミルなどで混練し、これを3~5倍量の分散媒中に分散していわゆるコンクトナーを調製し、ついでこのコンクトナーを界面活性剤の溶解された分散媒中に分散して電子写真用液体現像剤を得た。

また顔料粒子と共重合体とがグラフト共重合された現像剤粒子は、共重合体を合成する際に顔料粒子を各モノマーと共に混入してボールミル、ニーダー中で前述したと同様に反応させて得たものである。

本発明品の現像性能と比較するために、顔料粒子1重量部にメタクリル酸ラウリル-メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合樹脂1重量部、界面活性剤のナフテン酸マンガン(マンガン含有量10%)0.025重量部添加して混練し、ついでイソパラフィン系炭化水素〔アイソパールH、(シエル社製)]を前記の混練物の顔料粒子と樹脂との総和量に対して5倍量添加し、ボールミルにて分散してコンクトナーを調製し、これの4gを1000ccの分散媒(アイソパールH)に分散して比較品の電子写真用液体現像剤を作成した。

各現像剤および各コンクトナーの性能の比較試験をつぎの(i)~(iv)について行なつた。

コンクトナー

(i) 各コンクトナーを1~12箇月保存し、1箇月毎に前記各トナーを分散媒に分散し、現像剤を調製して現像に供し、複写紙に形成された画像濃度を測定して現像剤粒子の極性劣化による画像濃度低下を観察した。その結果、本発明品は12箇月間の保存においても極性の劣化は全く認められなかつたが、比較品は3箇月で極性

第 1 表

現像剤 No	現像剤粒子 (A)				分散媒 (B)			(A)/ (B) (g/cc)	極性
	共重合体組成 (部)	顔料 (部)	共重合体 顔料	グラフト重 合混練別	界面活性剤 (a)	分散媒 (b)	(a)g (b)cc		
1	デシルメタクリレート (9) N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート (0.7) グリシジルメタクリレート (0.5)	チャンネル カーボンブラック (5)	$\frac{2(部)}{1(部)}$	混練	ナフテン酸 シリコニウム	アイソ パール H	$\frac{10^{-3}}{1000}$	$\frac{4}{1000}$	正
2	オクチルメタクリレート (1.0) アクリルニトリル (1.0) ベンジルメタクリレート (0.5)	アニリン ブラック (5)	$\frac{2}{1}$	混練	ナフテン酸 亜鉛	アイソ パール H	$\frac{10^{-3}}{1000}$	$\frac{4}{1000}$	正
3	ドデシルメタクリレート (8) α -アミノエチルアクリル酸 (1.0) シクロヘキシルアクリレート (0.5)	スピリット ブラック (6)	$\frac{1.6}{1}$	混練	サントルカ ブ 393 (三菱モン サント社製)	アイソ パール H	$\frac{10^{-3}}{1000}$	$\frac{4}{1000}$	正
4	オクタデシルメタクリレート (1.0) α -シアノメチルアクリル酸 (1.0) 2-フェノキシエチルアクリレート (1.0)	アルカリ ブルー (4)	$\frac{3}{1}$	混練	ナフテン酸 クロム	アイソ パール H	$\frac{10^{-3}}{1000}$	$\frac{6}{1000}$	正
5	ヘキサデシルメタクリレート (1.0) N,N-ジフェニルメタクリルアミド (1.0) クロトニルアクリレート (1.0)	チャンネル ブラック (5.0) スピリット ブラック (1.0)	$\frac{2}{1}$	混練	ラズミット SS (第一 工業製薬社 製)	アイソ パール H	$\frac{10^{-2}}{1000}$	$\frac{6}{1000}$	負
6	ヘプタデシルアクリレート (1.0) N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート (1.0) 2-エチルヘキシルメタクリレート (0.5)	オイルブラ ック (5.0)	$\frac{2}{1}$	グラフト 重 合	ナフテン酸 コバルト	アイソ パール H	$\frac{10^{-3}}{1000}$	$\frac{4}{1000}$	負
7	オクチルメタクリレート (1.0) メタクリルニトリル (1.0) 2-フェニルエチルアクリレート (0.5)	オイルブラック (4.0) アニリン ブラック (4.0)	$\frac{1}{0.9}$	グラフト 重 合	ステアリン 酸アルミニ ウム	アイソ パール H	$\frac{1}{1000}$	$\frac{3}{1000}$	正
8	ドデシルメタクリレート (1.0) N,N-ジエチルアミノメチルアクリレート (1.0) グリシジルメタクリレート (0.5)	オイルブラ ック (6.5)	$\frac{1.5}{1}$	グラフト 重 合	ナフテン酸 ニッケル	アイソ パール H	$\frac{10^{-3}}{1000}$	$\frac{3}{1000}$	正
9	ノナデシルメタクリレート (1.0) ヒドロキシエチルメタクリレート (3) 2-シクロヘキシルフェニルメタクリレート (1.0)	スピリット ブラック (0.8)	$\frac{1.8}{1}$	グラフト 重 合	ポリオキシ エチレンス テアリアル アミン	ナフザ ル 6 (シ エル社 製)	$\frac{10^{-2}}{1000}$	$\frac{5}{1000}$	負

7

の劣化することが認められた。

- (ロ) 各コンクトナーについて前述の(イ)項の試験において保存時に現像剤粒子が沈降するか否かを観察した。その結果本発明品については沈降は認められなかつたが、比較品の場合は3箇月で5沈降が認められた。

- (リ) 各コンクトナーを遠心分離機(4000 rpm)にかけて現像剤粒子の強制沈降を行ないその沈降量を測定比較した。その結果本発明品の場合は25gのコンクトナーから0.1gの現像剤粒子が沈降したが、比較品の場合は25gのコンクトナーから2.5gの現像剤粒子が沈降した。

現像剤

- (ニ) 各現像剤を調製した時点で現像に供し、複写紙に形成された画像濃度を測定し、さらに各現像剤を3箇月間保存した後現像に供し、複写紙に形成された画像濃度を測定して保存によつて現像性能がいかに変化するか観察した。その結果、本発明品の場合は画像濃度の低下率が約7%であつたが、比較品の場合は低下率が約30%であつた。

- (ハ) 各現像剤の調整時点から約3箇月間の光透過率を測定し、保存による現像剤粒子の凝集性を観察した。その結果本発明品の場合は透過率にはほとんど変化は認められなかつたが、比較品の場合は現像剤粒子の凝集によつて前記粒子が沈降するため透過率が保存期間に比例して増大することが認められた。

さらに本発明において使用される界面活性剤の効果を確認するために、本発明の上述の実施例(現像剤1)の現像液処方から得られた現像液(実施例品)と本発明の実施例の現像液処方から“ナフテン酸ジルコニウム”を除いた他は同一処方、方法で得た現像液(比較例品)とにつき電子写真特性を比較検討した。

(1) 画像濃度

複写機として(株)リコー製“電子リコピー・BS-1”を用い、およびこの複写機用の電子写真感光材料を用いて帯電せしめ、ついでポジ画像を有するオリジナルを介して露光を行ない、静電潜像を形成せしめ、上記各現像剤を用いて現像を行なつた。形成された画像につき、(株)ナルミ商会製“ナルミ濃度計”を用いて画像濃度を測定した。その結果は次のとおりであつた。

8

	画 像 濃 度
本 実 施 例 品	1.5
比 較 例 品	0.7

上記結果から明らかな如く、高級脂肪酸の金属塩を添加することによつて現像剤粒子の荷電が正荷電に明瞭に制御される結果、画像濃度において著しい差違となつて現われてくることが認められた。

(2) 分散安定性

前述した現像液の各30ccを遠心分離管に採り(株)佐久間製作所製“遠心分離器”にて4000 rpmの回転数にて遠心分離を行なつた。その後上澄液を日本精密工学(株)製分光光度計“HTRメーター”にて透過率を測定した。但し溶媒を100%とした。

	遠心分離時間(分)				
	0	10	15	20	30
本 実 施 例 品	5	8	10	12	14
比 較 例 品	32	38	42	51	60

上記の結果から明らかな如くナフテン酸ジルコニウムを添加した実施例品のものが無添加のものに比べ分散安定性において著しく優れていることが判る。

特許請求の範囲

1 アクリル酸アルキルエステル(但し、前記アルキル基の炭素数は8~19個である。)およびメタクリル酸アルキルエステル(但し、前記アルキル基の炭素数は8~19個である。)からなる群から選ばれた少くとも1種と、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、アクリルニトリル、α-アミノエチルアクリル酸、α-シアノメチルアクリル酸、N,N-ジフェニルメタクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレート、メタクリルニトリルおよびN,N-ジエチルアミノメチルアクリレートからなる群から選ばれた少くとも1種およびグリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、クロトニルアクリレート、2-シクロヘキシルフェニルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートおよび2-フェニルエチルアクリレートからなる群から選ばれた少くとも1種よりなるビニル共重合体を顔料粒子にグラフト共重合した現像剤粒子もしくは前記ビニル共重合体と顔料粒子を混

9

練した現像剤粒子が、アニオンあるいはカチオン
界面活性物質の溶解された高抵抗且つ低誘電率の

10

石油系炭化水素分散媒に分散された電子写真用液
体現像剤。